

POLYTHIOPHENES AND DEVICE USING THE SAME

Publication number: JP2003292588

Publication date: 2003-10-15

Inventor: ONG BENG S; LIU PING; WU YILIANG; QI YU

Applicant: XEROX CORP

Classification:

- international: C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786; H01L51/05; H01L51/30; C08G61/00; H01B1/12; H01L29/66; H01L51/05; (IPC1-7): C08G61/12; H01L29/786; H01L51/00

- European: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2

Application number: JP20030003066 20030109

Priority number(s): US20020042342 20020111

Also published as:

EP1327647 (A1)
US6949762 (B2)
US2003164495 (A1)
US2003160234 (A1)
EP1327647 (B1)
DE60305541T (T2)

less <<

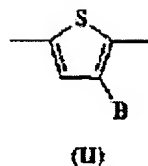
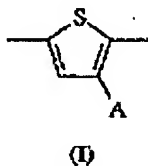
Report a data error here

Abstract of JP2003292588

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device using a semiconductor polymer scarcely causing doping with environmental oxygen and economically processable by a solution treatment.

SOLUTION: The electronic device comprises a polythiophene derived from one or a plurality of monomer segments containing two 2,5-thienylene segments (I) and (II) of chemical formulae (wherein, A is a side chain; B is hydrogen or a side chain; the number of the A-substituted thienylene units (I) in the monomer segments is about 1 to about 10; the number of the B-substituted thienylene units (II) is 0 to about 5; and the number of divalent linkage groups D is 0 or 1) and, as necessary, the divalent linkage groups D.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list8 family members for: **JP2003292588**

Derived from 6 applications

[Back to JP2003292588](#)

- 1 Polythiophenes and devices thereof**
Inventor: ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+6)
Publication info: **DE60305541D D1** - 2006-07-06
- 2 Polythiophenes and devices thereof**
Inventor: ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+6)
Publication info: **DE60305541T T2** - 2006-11-02
- 3 Polythiophenes and devices thereof**
Inventor: ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+9)
Publication info: **EP1327647 A1** - 2003-07-16
EP1327647 B1 - 2006-05-31
- 4 POLYTHIOPHENES AND DEVICE USING THE SAME**
Inventor: ONG BENG S; LIU PING; (+2) **Applicant:** XEROX CORP
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+9)
Publication info: **JP2003292588 A** - 2003-10-15
- 5 Polythiophenes and devices thereof**
Inventor: ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+7)
Publication info: **US6949762 B2** - 2005-09-27
US2003160234 A1 - 2003-08-28
- 6 Polythiophenes and devices thereof**
Inventor: ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)
EC: H01B1/12H4; C08G61/12D1F; (+1) **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+7)
Publication info: **US2003164495 A1** - 2003-09-04

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292588

(P2003-292588A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
H 0 1 L 29/786		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B 5 F 1 1 0
51/00		29/28	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-3066(P2003-3066)
(22) 出願日 平成15年1月9日(2003. 1. 9)
(31) 優先権主張番号 1 0 / 0 4 2 , 3 4 2
(32) 優先日 平成14年1月11日(2002. 1. 11)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000798
ゼロックス・コーポレーション
アメリカ合衆国、コネチカット州、スタン
フォード、ロング・リッジ・ロード 800
(72) 発明者 ベング エス オング
カナダ オンタリオ ミシシソーガ ハー
ビー クレセント 2947
(72) 発明者 ビング リュー
カナダ オンタリオ ミシシソーガ デル
ダーフィールド クレセント 1733
(74) 代理人 100075258
弁理士 吉田 研二 (外1名)

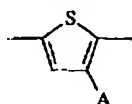
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリチオフェン類及びそれを用いたデバイス

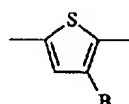
(57) 【要約】

【課題】 環境酸素によるドーピングを起こしにくく、
溶液処理によって経済的に加工可能な半導体ポリマーを
用いたデバイスを提供する。

【解決手段】 下記化学式の、2つの2, 5-チエニレ



(I)



(II)

ンセグメント (I) 及び (II) と、必要に応じて二価結
合基Dとを含む、1つ又は複数のモノマーセグメントか
ら誘導されたポリチオフェンを含むエレクトロニックデ
バイスである。

【化1】



式中、Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは
二価結合基であり、モノマーセグメント中のA置換チエ
ニレン単位 (I) の数は約1〜約10であり、B置換チ

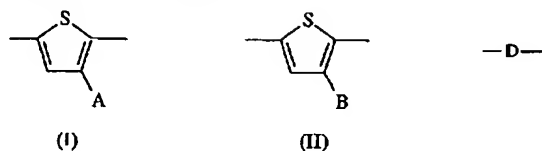
エニレン単位 (II) の数は0〜約5であり、二価結合基
Dの数は0又は1である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリチオフェンを含むエレクトロニックデバイスであって、前記ポリチオフェンは、下記化学式の、2つの2, 5-チエニレンセグメント (I) 及び (I

I) と、必要に応じて二価結合基Dとを含む、1つ又は複数のモノマーセグメントから誘導され、

【化1】



式中、Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは二価結合基であり、モノマーセグメント中のA置換チエニレン単位 (I) の数は約1〜約10であり、B置換チエニレン単位 (II) の数は0〜約5であり、二価結合基Dの数は0又は1であることを特徴とするエレクトロニックデバイス。

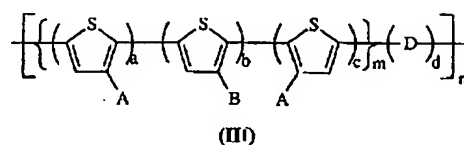
【請求項2】 請求項1に記載のエレクトロニックデバイスであって、Aは約5〜約25の炭素原子を含むアルキルであり、Bは約0〜約4の炭素原子を含むアルキルであり、Dは、それぞれ約6〜約40の炭素原子を含むアリーレン又はジオキシアレン、あるいは、それぞれ約1〜約20の炭素原子を含むアルキレン又はジオキシアルカンであることを特徴とするエレクトロニックデバイス。

【請求項3】 請求項1に記載のエレクトロニックデバイスであって、Aは、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、又はペンタデシルであり、Bは水素であり、Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾフランジイル、カルバゾールジイル、メチレン、ポリメチレン、ジアルキルメチレン、ジオキシアルカン、ジオキシアレン、又はオリゴエチレンオキシドであることを特徴とするエレクトロニックデバイス。

【請求項4】 薄膜トランジスタデバイスであって、基板と、ゲート電極と、ゲート誘電体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、請求項1に記載のポリチオフェンを含む半導体層と、を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項5】 薄膜トランジスタデバイスであって、基板と、ゲート電極と、ゲート誘電体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、前記ソース/ドレイン電極とゲート誘電体層とに接した半導体層と、を含み、前記半導体層は下記構造式 (III) で示されるポリチオフェンを含み、

【化2】



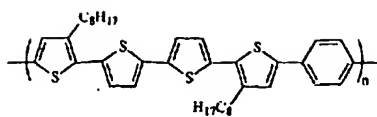
式中、Aは長い側鎖であり、Bは水素又は短い側鎖であり、Dは二価セグメントであり、a及びcはA置換チエニレンの数を示し、bはB置換チエニレン単位の数であって0〜約6であり、dは0又は1であり、nは重合度又はポリチオフェン中のモノマーセグメントの数であることを特徴とするデバイス。

【請求項6】 請求項1に記載の薄膜トランジスタデバイスであって、Dは、必要に応じて、飽和部分又は不飽和部分を含む二価結合基であって、前記飽和部分は、アルキレン、 $-O-R-O-$ 、 $-S-R-S-$ 、 $-NH-R-NH-$ であって、式中、Rはアルキレン又はアリーレンであり、前記不飽和部分はアリーレン又はヘテロ芳香族であることを特徴とするデバイス。

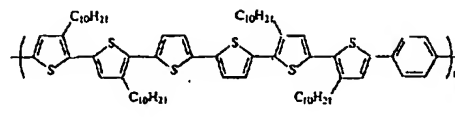
【請求項7】 請求項6に記載の薄膜トランジスタデバイスであって、式中、Aは約8〜約12の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素原子であり、Dはアリーレンであり、 $a=c=m=1$ 、 $b=2$ 、 $d=1$ であることを特徴とするデバイス。

【請求項8】 請求項5に記載の薄膜トランジスタデバイスであって、ポリチオフェン (III) は下記化学式の (1)〜(17) より選ばれ、式中、nは繰り返しセグメントの数を示すことを特徴とするデバイス。

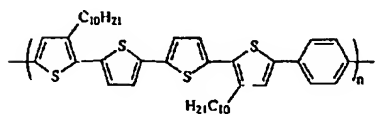
【化3】



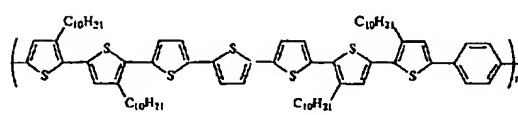
(1)



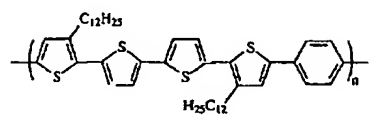
(5)



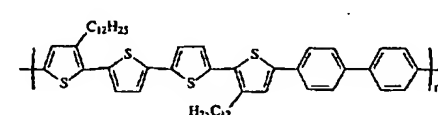
(2)



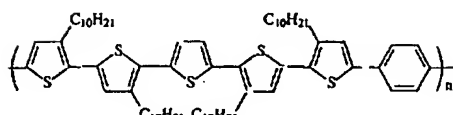
(6)



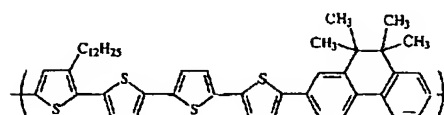
(3)



(7)

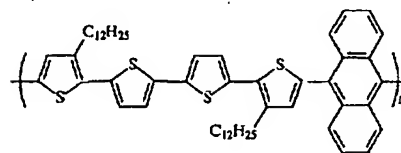


(4)



(8)

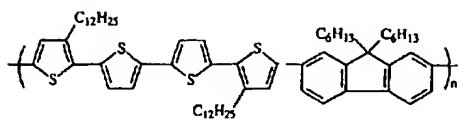
【化4】



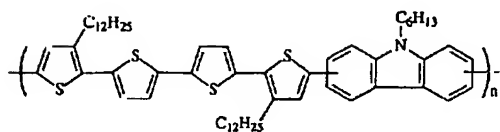
(9)

【化5】

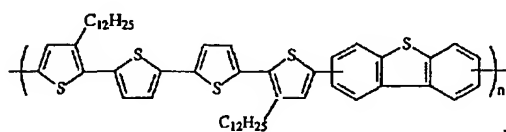
(4) 003-292588 (P2003-292588A)



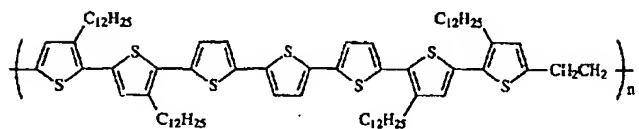
(10)



(11)

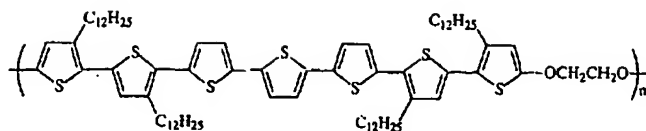


(12)

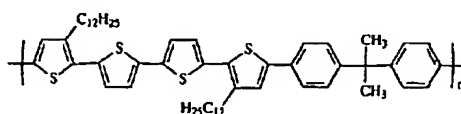


(13)

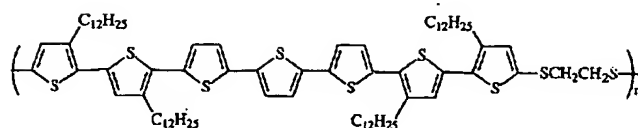
【化6】



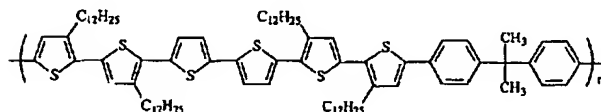
(14)



(15)



(16)



(17)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般的に、ポリチオフェン類とその使用に関する。より詳細には、本発明は実施の形態において、少なくとも2つの異なる種類の2, 5-チエニレン単位と必要に応じて二価部分を含むモノマーセグメントを含むポリチオフェン類に関する。このポリチオフェン類は、分子が自己組織化し、薄膜中で整列したマイクロ構造を形成することが可能で、これはマイクロエレクトロニクスデバイスとしての用途に理想的といえる。ポリチオフェンの一例は、特定のチエニレン部分が長い側鎖を含むものであって、この側鎖がポリマー鎖上に位置規則性（レジオレギュラ；regioregular）に並び、これによりポリチオフェン類の分子組織化が誘発及び促進されるものである。

【0002】

【従来の技術】薄膜トランジスタ（TFT）の活性半導体材料として有用な、ある種のポリチオフェン類などの半導体ポリマーが報告されている。これらのポリマーの多くは有機溶媒に多少の溶解度を持つため、スピンコーティング、溶液キャスト、浸漬塗布、スクリーン印刷、スタンプ印刷、ジェット印刷等の溶液処理によってTFT内の半導体チャネル層に加工することができる。通常の溶液処理によって加工できることは、水素化アモルファスシリコンTFTなどのシリコンベースのデ

バイスに特有なコストの高い従来のフォトリソグラフ処理に比べ、その製造をより簡単かつ低コストにする。更に、ポリマーTFTと呼ばれる、優れた機械的耐久性と構造可撓性を備えた、ポリチオフェン類などのポリマー材料から作られたトランジスタが望まれている。プラスチック基板上の可撓性TFTの製造のためには、優れた機械的耐久性と構造可撓性が非常に望ましい。可撓性TFTは、構造可撓性と機械的耐久性の特性を通常必要とするエレクトロニクスデバイスの設計を可能にすると考えられる。有機又はポリマートランジスタ要素と共にプラスチック基板を用いれば、従来の堅牢なシリコンTFTを、機械的により頑丈で、構造可撓性のポリマーTFT設計に代えることができる。後者は、大面積画像センサ、電子ペーパー、その他の表示媒体など、大面積デバイスにとって特に価値がある。また、スマートカード、無線周波データキャリア（RFID）タグ、メモリ／記憶デバイスなどの低価格のマイクロエレクトロニクス用の集積回路論理素子にポリマーTFTを用いると、その機械的耐久性が大きく向上し、その使用可能寿命が長くなる。しかし半導体ポリチオフェン類の多くは、周囲の酸素によって酸化的にドーパされ、導電率が增大してしまうため空気に触れると安定ではないと考えられる。この結果、これらの材料から製造したデバイスのオフ電流は大きくなり、そのため電流オン／オフ比は小さくなる。従ってこれらの材料の多くは、材料加工とデバ

イス製造の間に環境酸素を排除して酸化的ドーピングを起こさない、あるいは最小とするよう厳重に注意しなければならない。この予防措置は製造コストを押し上げるため、特に大面積デバイスのための、アモルファスシリコン技術に代わる経済的な技術としてのある種のポリマー-TFTの魅力が削がれてしまう。これら及びその他の欠点は、本発明の実施の形態において回避され、あるいは最小となる。

【0003】なお、薄膜トランジスタTFTに用いられる有機半導体材料がいくつか例示されている（非特許文献1から非特許文献3、特許文献1から特許文献5）。

【0004】

【非特許文献1】D. J. Gundlachらの“Pentacene organic thin film transistors—molecular ordering and mobility”, IEEE Electron Device Lett. Vol. 18, p. 87 (1997)

【非特許文献2】F. Garnierらの“Molecular engineering of organic semiconductors: Design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers”, Amer. Chem. Soc., Vol. 115, p. 8716 (1993)

【非特許文献3】Z. Baoらの“Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for field-effect thin film transistor application with high mobility”, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, P. 4108 (1996)

【特許文献1】米国特許第6, 150, 191号明細書

【特許文献2】米国特許第6, 107, 117号明細書

【特許文献3】米国特許第5, 969, 376号明細書

【特許文献4】米国特許第5, 619, 357号明細書

【特許文献5】米国特許第5, 777, 070号明細書

【0005】

【発明が解決しようとする課題】TFTデバイスのような超小型電子装置用途に用いることができ、さらに有機溶媒に対してある程度の溶解性を有し溶液処理が可能であるポリチオフェン類などの有機半導体材料が未だ提供されていない。

【0006】また、酸素に対して強い対抗性を有し、比較的高い電流オン/オフ比を示すエレクトロニックデバ

イスが望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】様々な代表的な実施の形態を図1～図4に示す。ここでは、例えば薄膜トランジスタ構造体中のチャネル材料としてある種のポリチオフェン類を用いている。

【0008】本発明の特徴は、薄膜トランジスタデバイスなどの超小形エレクトロニックデバイスの用途に有用な、ポリチオフェン類などの半導体ポリマーの提供である。

【0009】本発明のもう一つの特徴は、一般的な被覆有機溶媒、例えば、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等に可溶であり、このため、スピンコーティング、スクリーン印刷、スタンプ印刷、浸漬塗布、溶液キャストリング、ジェット印刷等の溶液処理によって加工可能なポリチオフェン類の提供である。

【0010】本発明の別の特徴は、ポリチオフェンチャネル層を持ち、その層の導電率が 10^{-6} ～約 10^{-9} S/cm（ジーメンズ/センチメートル）であるTFTなどのエレクトロニックデバイスの提供である。

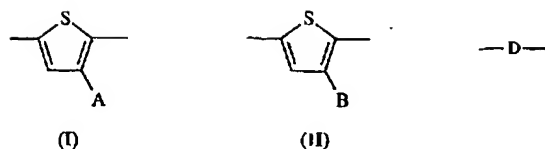
【0011】更に本発明の特徴は、合成が容易で、周囲の酸素による酸化的ドーピングに対して優れた抵抗性を持つポリチオフェン類の提供である。

【0012】更にまた本発明の特徴は、ポリチオフェン類とそれを用いたデバイスの提供であり、このデバイスは酸素の悪影響に対して優れた抵抗性を示し、すなわちこのデバイスは比較的高い電流オン/オフ比を示し、その性能は通常、位置規則性ポリ(3-アルキルチオフェン-2,5-ジイル)などの位置規則性ポリチオフェン類から製造したもののように急激に低下することがない。

【0013】また別の本発明の特徴は、特殊な構造的特徴を持ち、これにより適当な加工条件下において分子が自己配列し、またその構造的特徴がデバイス性能の安定性をも向上させるようなポリチオフェン類の提供である。適当な分子配列は、薄膜中により高次の分子構造配列の形成を可能とする。これは、効率良く電荷キャリアを移動させて電気的性能を高めるために重要である。

【0014】本発明の態様は次のとおりである。下記式の、2つの2, 5-チエニレンセグメント(I)及び(I')と、必要に応じて二価セグメントDを含む、モノマーセグメントから誘導されたポリチオフェンを含むエレクトロニックデバイスであって、

【化7】

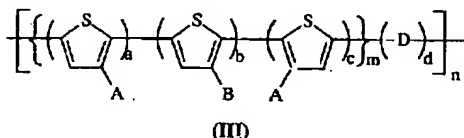


式中、Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは二価セグメントであり、モノマーセグメント中のA置換チエニレン単位 (I) の数は約1～約10であり、B置換チエニレン単位 (II) の数は0～約5であり、二価結合基Dの数は0又は1である。；Aは約5～約25の炭素原子を含むアルキルであり、Bは0～約4の炭素原子を含むアルキルであり、Dは、それぞれ約6～約40の炭素原子を含むアリーレン又はジオキシアレーン、あるいは、それぞれ約1～約20の炭素原子を含むアルキレン又はジオキシアールカンであるエレクトロニックデバイス。；Aは約6～約15の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素であり、Dは約6～約24の炭素原子を含むアリーレンであるエレクトロニックデバイス。；Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾフランジイル、カルバゾールジイル、メチレン、ポリメチレン、ジアルキルメチレン、ジオキシアールカン、ジオキシアレーン、又はオリゴエチレンオキシドであるエレクトロニックデバイス。；Aは、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、又はペンタデシルであり、Bは水素であり、Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾフランジイル、カルバゾールジイル、メチレン、ポリメチレン、ジアルキルメチレン、ジオキシアールカン、ジオキシアレーン、又はオリゴエチレンオキシドであるエレクトロニックデバイス。；基板と、ゲート電極と、ゲート誘電体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ポリチオフェンを含む半導体層と、を含む薄膜トランジスタデバイス。；Aは約5～約25の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素又は短鎖アルキルであり、Dは、含まれる場合には、それぞれ約6～約40の炭素原子を含むアリーレン又はジオキシアレーン、あるいは、それぞれ約1～約20の炭素原子を含むアルキレン又はジオキシアールカンであり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；Aは約6～約15の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素であり、Dは約6～約30の炭素原子を含むアリーレンであり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フェナント

レニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾフランジイル、カルバゾールジイル、メチレン、ポリメチレン、ジアルキルメチレン、ジオキシアールカン、ジオキシアレーン、又はオリゴエチレンオキシドであり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；Aは、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、又はペンタデシルであり、Bは水素であり、Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾフランジイル、カルバゾールジイル、メチレン、ポリメチレン、ジアルキルメチレン、ジオキシアールカン、又はジオキシアレーンであり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；基板は、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリイミドであるプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極はそれぞれ独立して、金、ニッケル、アルミニウム、プラチナ、酸化インジウムチタン、導電性ポリマー、分散媒中に分散させた導電性粒子を含む導電性インキ又はペーストであり、ゲート誘電体層は、窒化ケイ素、酸化ケイ素、絶縁性ポリマー、無機-有機複合材料であって、絶縁性ポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリ(メタクリレート)、ポリ(ビニルフェノール)、ポリスチレン、ポリイミド、エポキシ樹脂であり、無機-有機複合材料は、超微小金属酸化物粒子をポリマー、ポリイミド、又はエポキシ樹脂に分散させたものであり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；基板は、ガラス又はプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極はそれぞれ独立して金を含み、ゲート誘電体層は、ポリ(メタクリレート)、ポリアクリレート、ポリ(ビニルフェノール)、ポリスチレン、ポリイミド、ポリカーボネート、又はポリエステルである有機ポリマーを含み、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；ポリチオフェン層は、スピンコーティング、スタンプ印刷、スクリーン印刷、又はジェット印刷である溶液処理により形成され、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；ゲート、ソース、及びドレイン電極、誘電体、及び半導体層は、スピンコーティング、溶液キャスト、ス

タンパ印刷、スクリーン印刷、及びジェット印刷である溶液処理により塗布された構成要素から形成され、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；基板は、ポリエステル又はポリカーボネートであるプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極は、ポリスチレンスルホナートをドーパしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である導電性ポリマー、あるいは、銀又は金である金属をバインダー中にコロイド状に分散させた導電性インキ又はペーストを含み、ゲート誘電体層は有機ポリマー又は無機酸化物粒子-ポリマー複合材であり、ソース／ドレイン電極及びゲート誘電体層は半導体層と接している薄膜トランジスタデバイス。；基板と、ゲート電極と、ゲート誘電体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ソース／ドレイン電極とゲート誘電体層とに接した半導体層と、を含み、半導体層は下記構造式(III)で示されるポリチオフェンを含み、

【化8】



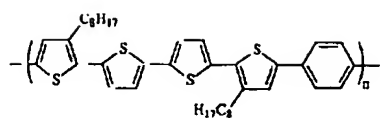
式中、Aは長い側鎖であり、Bは水素又は短い側鎖であり、Dは二価結合基であり、a及びcはA置換チエニレンの数を示すものであって約1～約6であり、bはB置換チエニレン単位の数であって0～約6であり、dは0又は1であり、nは重合度又はポリチオフェン中のモノマーセグメントの数である薄膜トランジスタデバイス。；Dは、必要に応じて、飽和部分又は不飽和部分を含む二価結合基であって、飽和部分は、アルキレン、 $-O-R-O-$ 、 $-S-R-S-$ 、 $-NH-R-NH-$ であって、式中、Rはアルキレン又はアリーレンであり、不飽和部分はアリーレン又はヘテロ芳香族である薄膜トランジスタデバイス。；Aは6～約25の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素又は1～約3の炭素原子を含むアルキルであり、Dは、それぞれ約6～約40の炭素原子を含むアリーレン又はジオキシアレーン、あるいは、それぞれ約1～約20の炭素原子を含むアルキレン又はジオキシアлкンである薄膜トランジスタデバイス。；Aは約8～約12の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素原子である薄膜トランジスタデバイス。；Aは5～約15の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素原子であり、Dはアリーレンであり、a、b、c、及びmはそれぞれ独立して、1、2、及び3の数から選ばれ、d=1である薄膜トランジスタデバイス。；Aは約8～約12の炭素原子を含むアルキルであり、Bは水素原子であり、Dはアリーレンであり、a=c=m=1、b=2、d=1である薄膜トランジスタデバイス。；nは約5～約5,000である薄膜トランジスタ

デバイス。；(III)の、いずれもポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフ法より求めた、数平均分子量(M_n)は約2,000～約10万であり、重量平均分子量(M_w)は約4,000～約50万である薄膜トランジスタデバイス。；(III)の、数平均分子量(M_n)は約1万～約3万であり、重量平均分子量(M_w)は約15,000～約10万である薄膜トランジスタデバイス。；Aは、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、又はペンタデシルである薄膜トランジスタデバイス。；Dは、フェニレン、トリレン、キシリレン、ビフェニレン、置換ビフェニレン、フルオレニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、及びジベンゾフランジイル、ジベンゾチオフェンジイル、カルバゾールジイルから成る群より選ばれるアリーレンである薄膜トランジスタデバイス。；Dは、アルキレン、ジオキシアлкン、ジオキシアレーン、及びオリゴエチレンオキシドから成る群より選ばれる飽和結合基である薄膜トランジスタデバイス。；ポリチオフェン(III)は下記化学式の(1)～(17)より選ばれ、式中、nは繰り返しセグメントの数を示す薄膜トランジスタデバイス。

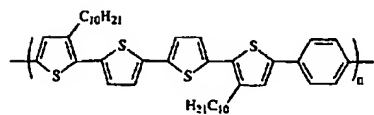
【0015】

【化9】

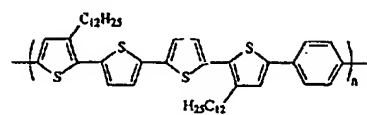
:(9) 003-292588 (P2003-292588A)



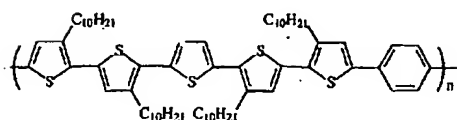
(1)



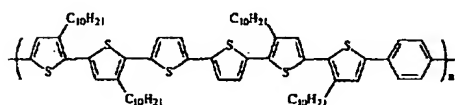
(2)



(3)

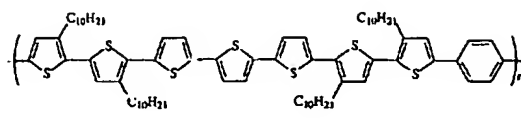


(4)

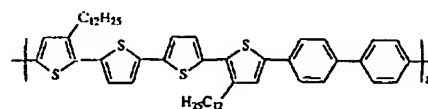


(5)

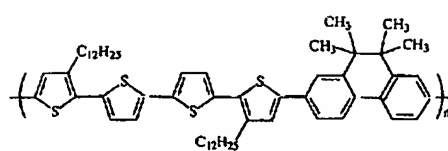
【化10】



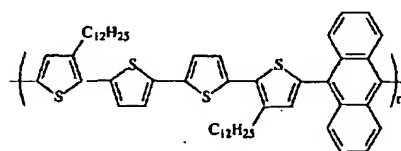
(6)



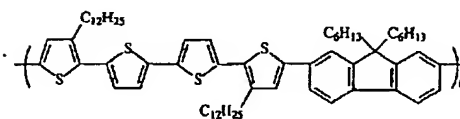
(7)



(8)

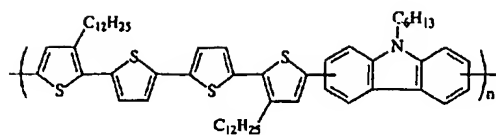


(9)

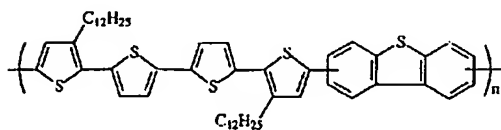


(10)

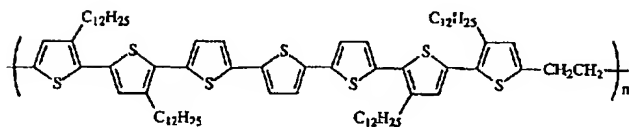
【化11】



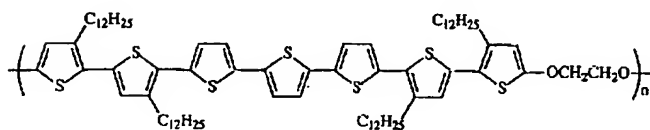
(11)



(12)

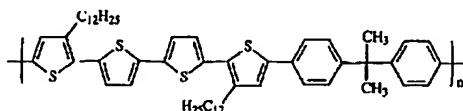


(13)

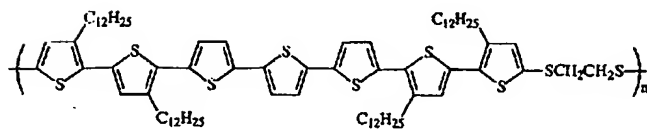


(14)

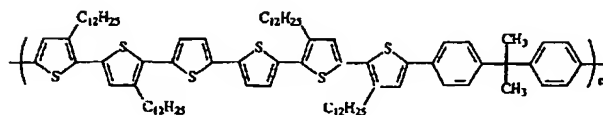
【化12】



(15)



(16)



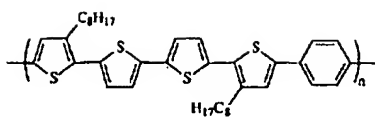
(17);

；ポリチオフェン (III) は、あるいは下記化学式で示され、式中、nはセグメントの数を表す薄膜トランジスタデバイス。

【0016】

【化13】

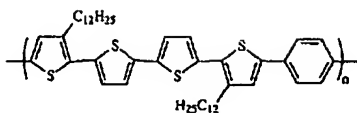
【化14】



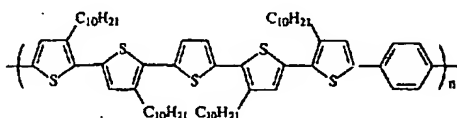
(1)



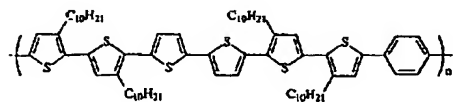
(2)



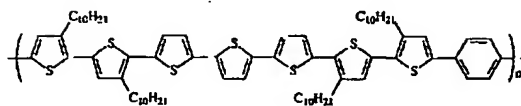
(3)



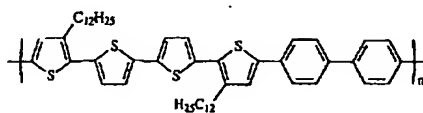
(4)



(5)

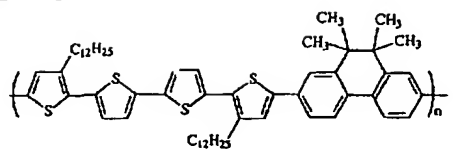


(6)



(7)

【化15】

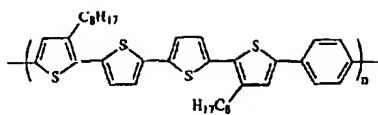


(8);

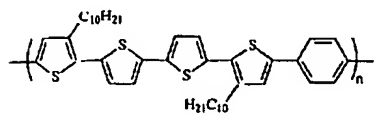
【0017】

【化16】

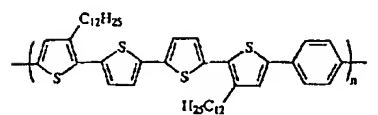
;ポリチオフェン(III)は、あるいは下記化学式で示され、式中、nはセグメントの数を表す薄膜トランジスタデバイス。



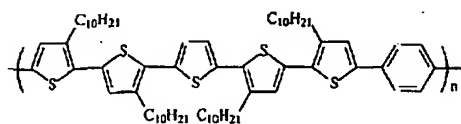
(1)



(2)

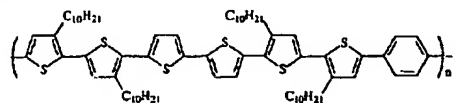


(3)



(4)

【化17】

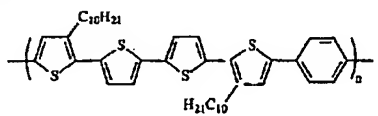


(5);

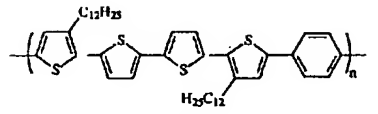
; ポリチオフェンは、あるいは下記化学式で示される薄膜トランジスタデバイス。

【0018】

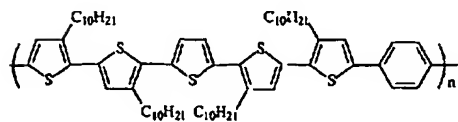
【化18】



(2)



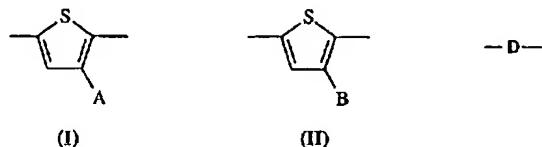
(3)



(4);

; 基板は、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリイミドであるプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極はそれぞれ独立して、金、ニッケル、アルミニウム、プラチナ、又は酸化インジウムチタンを含み、ゲート誘電体層は、窒化ケイ素、酸化ケイ素、絶縁性ポリマーを含み、絶縁性ポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリ(メタクリレート)、ポリ(ビニルフェノール)、ポリスチレン、ポリイミド、又はエポキシ樹脂である薄膜トランジスタデバイス。; 基板はガラス又はプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極はそれぞれ独立して、金、又は金属をバインダ中に分散したものを含み、ゲート誘電体層は、有機ポリマー又は無機-有機複合材を含むものであって、有機ポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリ(メタクリレート)、ポリ(ビニルフェノール)、ポリスチレン、ポリイミド、又はエポキシ樹脂であり、無機-有機複合材は、ポリエステル、ポリイミド、又はエポキシ樹脂であるポリマー中に超微小金属酸化物粒子を分散したものである、薄膜トランジスタデバイス。; 基板の厚さは約10 μ m~約10mmであり、ゲート誘電体層の厚さは約10nm~約1 μ mであり、ポリチオフェン半導体層の厚さは約10nm~約1 μ mであり、ゲート電極層の厚さは約10nm~約10 μ mであり、ソース又はドレイン電極の厚さは約40nm~約1 μ mである薄膜トランジスタデバイス。; ポリチオフェン層は、スピンコーティング、スタンプ又はスクリーン印刷、あるいはジェット印刷である溶液処理により形成される薄膜トランジスタデバイス。; 電極(ゲート、ソース、及びドレイン)、ゲート誘電体、及び半導体層は、スピンコーティング、溶液キャスト、スタンプ印刷、スクリーン印刷、及びジェット印刷などの溶液処理により塗布可能な材料から形成される薄膜トランジスタデバイス。; 基板は、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリイミドであるプラスチックシートであり、ゲート、ソース、及びドレイン電極は、ポリスチレンスルホナートをドーパしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などの導電性ポリマー、又は、ポリマーバインダ中に銀又は金をコロイド状に分散させた導電性インキ又はペーストを含み、ゲート誘電体層は、有機ポリマー又は無機酸化物粒子-ポリマー複合材である薄膜トランジスタデバイス。; 基板の厚さは約10 μ m~約10mmであって、望ましい厚さは、可撓性のプラスチック基板では50~100 μ mの範囲であり、ガラス又はシリコンなどの堅牢な基板では1~10mmの範囲であり、ゲート誘電体層の厚さは約10nm~約1.0 μ mであって、望ましい厚さは100~500nmの範囲であり、ポリチオフェン半導体層の厚さは通常10nm~1 μ mの範囲であって、望ましい厚さは40~100nmの範囲であり、ゲート電極層の厚さは10nm~1

0 μm の範囲であって、望ましい厚さは、金属薄膜では 10~200 nm の範囲であり、ポリマー導電体では 1~10 μm の範囲であり、ソース又はドレイン電極の厚さは 40 nm~1 μm の範囲であって、望ましい厚さは 100~400 nm の範囲である薄膜トランジスタデバイス。；下記化学式の、2つの2, 5-チエニレン単位



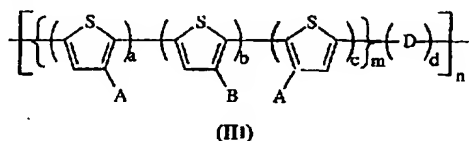
式中、Aは長い側鎖であって、例えば、その長さに約5~約25の炭素原子を含み、Bは、水素原子又は短い側鎖であって、例えばその長さに約5又はそれ以下、より詳細にはその長さに約1~約3の炭素原子を含み、Dは、飽和部分又は不飽和部分などの二価の単位であって、飽和部分は、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、等であり、不飽和部分は、例えば、アリーレン、ビアリーレン、フルオレニレン、等のアリーレンである。モノマーセグメント中のA置換チエニレン単位 (I) の数は、例えば、約1~約10とすることができ、B置換チエニレン単位 (II) の数は0~約5とすることができ、二価セグメントDの数は、例えば0又は1とすることができ。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明のポリチオフェン類は、実施の形態において、下記構造式 (III) で示すことができる。

【0021】

【化20】



式中、Aは長い側鎖であって、例えば、その長さに5~25の炭素原子を含み、Bは水素原子又は短い側鎖であって、例えばその長さに4又は約4より少ない炭素原子を含み、Dは、飽和部分又は不飽和部分などの二価セグメントであって、飽和部分は、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレンなどであり、不飽和部分は、アリーレン、ビアリーレン、フルオレニレン等であり、a及びcはA置換チエニレンの数であって、aは、例えば約1~約8であり、cは、例えば0~約8であり、bはB置換チエニレン単位の数であって、例えば0~約5とすることができ、dは、例えば0又は1であり、nは重合度又はポリチオフェン (III) 中のモノマーセグメントの数であって、例えば、約5~5,000以上、より詳細には約10~約1,000とすることができ。本発明のポリチオフェン類の数平均分子量 (M_n) は、例

(I) 及び (II) と、二価結合基Dとを適度な比で含む、モノマーセグメントから生成したポリチオフェン類。

【0019】

【化19】

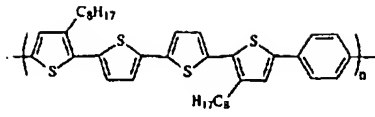
えば、約2,000~約10万、より詳細には約4,000~約5,000とすることができ、その重量平均分子量 (M_w) は約4,000~約50万、より詳細には約5,000~約10万とすることができ。 M_n 及び M_w はいずれもポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフ法により求めた。

【0022】Aの例としては、例えば約5~約30の炭素原子を含むアルキル (ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、等)、アルコシアルキル (例えば、メトキシブチル、メトキシペンチル、メトキシヘキシル、メトキシヘプチル、等)、ポリエーテル鎖 (ポリエチレンオキシドなど)、パーハロアルキル (パーフルオロアルキルなど)、ポリシロキシ鎖 (トリアルキルシロキシアルキル誘導体など)、等が挙げられ、Bの例としては、水素、ハロゲン又はハロゲン化物 (塩素、フッ素、又は臭素原子など)、アルキル (メチル、エチル、プロピルなど)、アルコキシ (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、等が挙げられる。二価結合基Dの例は、アルキレン (メチレン、エチレン、ジアルキルメチレン、プロピレン、等)、アリーレン (フェニレン、ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、オリゴアリーレン、等)、ジオキシアルキレン、ジオキシアリーレン、オリゴエチレンオキシド、等である。

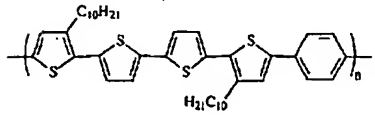
【0023】具体的なポリチオフェン類としては、下記化学式のものが挙げられる。式中、nはセグメントの数を示す。

【0024】

【化21】

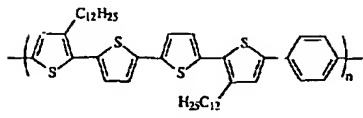


(1)

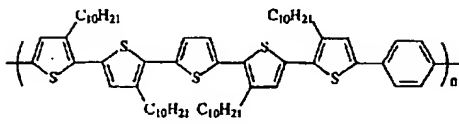


(2)

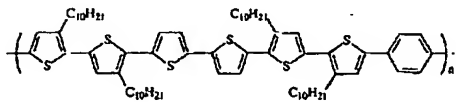
【化22】



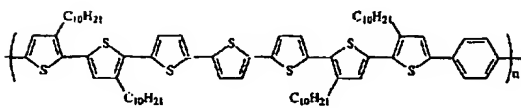
(3)



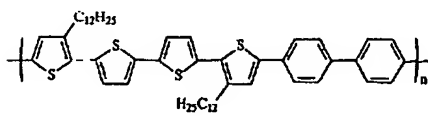
(4)



(5)

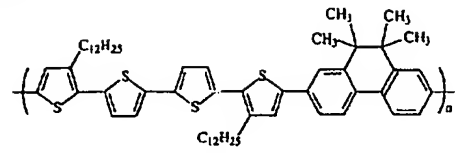


(6)

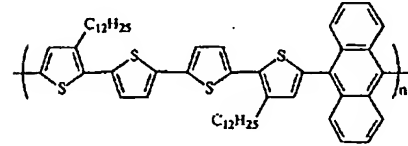


(7)

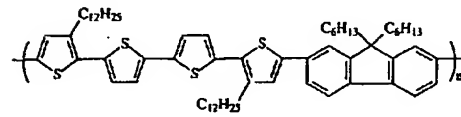
【化23】



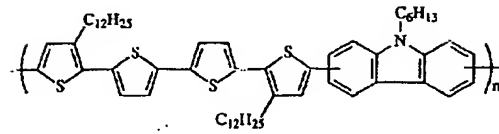
(8)



(9)

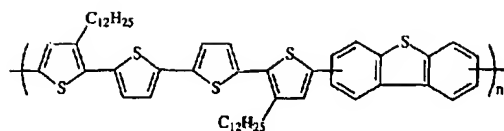


(10)

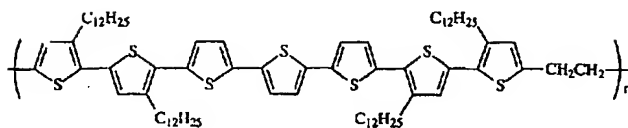


(11)

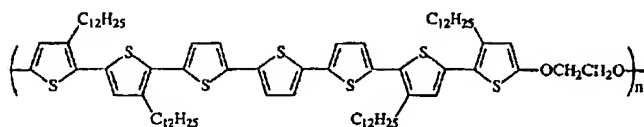
【化24】



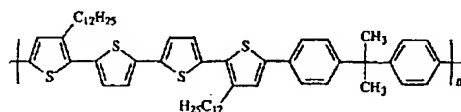
(12)



(13)

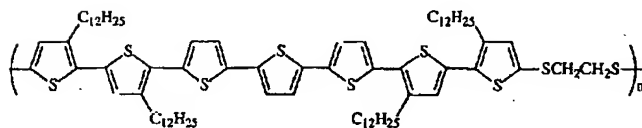


(14)

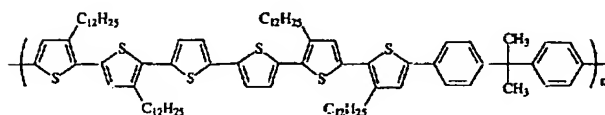


(15)

【化25】



(16)



(17)

実施の形態において本発明のポリチオフェン類は、一般的な被覆用有機溶媒に可溶であり、例えば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の溶媒に約0.1重量%以上、より詳細には約0.5〜約5重量%の溶解度を持つ。更に、本発明のポリチオフェン類は実施の形態において、薄膜トランジスタデバイスの半導体チャネル層に加工すると安定した導電率となり、一般的な4プローブ伝導率測定法によれば、例えば、約 10^{-9} 〜約 10^{-6} S/cm、より詳細には約 10^{-8} 〜約 10^{-7} S/cmである。

【0025】本発明のポリチオフェン類の調製には、そ

れぞれの主として所望する特定のポリチオフェン類に応じて、いくつかの合成法が適している。例えば、一般式(III)で示されるポリチオフェンの、 $a=c=d=m=1$ 、 $B=H$ 、 $D=Ar$ (アリーレン)の場合であるポリチオフェン(V)は、適切に組み立てられたオリゴチオフェンモノマー(IVb)と適当なアリーレンジボラートとのスズキカップリング反応から調製できる。詳細には、(IVb)は、(IVa)の臭素化より得られ、(IVa)はまた、2-ブロモ-3-アルキルチオフェンと、オリゴチオフェン=ジプロミドとの反応より得られる(スキーム1参照)。スズキカップリング重合は通常、トルエンなどの適当な溶媒に溶解した等モル当量の(IV

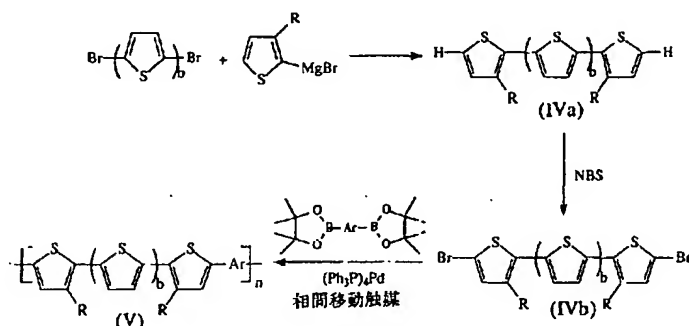
b) とアリーレンジボロナートとの混合物を、約2～約6モル%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムと、1～2Mの水溶液とした約2～約4モル当量の炭酸ナトリウムなどの無機塩基と、約1～5モル%の、テトラブチルアンモニウム=クロリド又はトリカプリリルメチルアンモニウム=クロリド(アリクワット(Aliquat)(登録商標)336)などの相間移動触媒の存在下、不活性雰囲気中、例えば、約80～約100℃

の温度で加熱撹拌することにより行う。重合後、(V)などのポリチオフェン生成物は、メタノールから沈殿させ、必要に応じて次に、メタノール、トルエン、クロロベンゼンなどの適当な溶媒を用いたソックスレー抽出を行って単離する。

【0026】

【化26】

スキーム 1



(Ph₃P)₄Pd: テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

図1は、基板16と、それに接した金属接点18(ゲート電極)と、絶縁性誘電体層14の層と、その上に置かれた2つの金属接点20及び22(ソース及びドレイン電極)とを含むTFT構造体10の概略図である。本願に示すように、金属接点20及び22の上と間にはポリチオフェン半導体層12がある。

【0027】図2は、基板36と、ゲート電極38と、ソース電極40と、ドレイン電極42と、絶縁性誘電体層34と、ポリチオフェン半導体層32とを含む、TFT構造体30の概略図である。

【0028】図3は、ゲート電極として作用する高濃度n-ドーパシリコンウエハ56と、熱により生成した酸化ケイ素誘電体層54と、ポリチオフェン半導体層52と、その上に置かれたソース電極60とドレイン電極62とを含む、別のTFT構造体50の概略図である。

【0029】図4は、基板76と、ゲート電極78と、ソース電極80と、ドレイン電極82と、ポリチオフェン半導体層72と、絶縁性誘電体層74とを含む、もう一つのTFT構造体70の概略図である。

【0030】本発明の一部の実施の形態では、必要に応じて、図1～図4の各トランジスタ構造体の上にポリマーなどの保護層を加えても良い。図4のTFT構造体では、絶縁性誘電体層74は保護層としても機能する。

【0031】実施の形態において、また更に本発明とその図を参照するなら、基板層は一般に、目的とする用途に応じて、様々な適当な形のシリコンを含むシリコン材料、ガラス板、プラスチックフィルム又はシート、等である。構造可撓性のデバイスでは、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドシート等のプラスチ

ック基板を用いる。基板の厚さは、例えば約10μm～10mm以上であり、詳細な厚さは、特に可撓性のプラスチック基板では約50～約100μm、ガラス又はシリコンなどの堅牢な基板では約1～約10mmである。

【0032】ゲート電極をソース及びドレイン電極と隔てることができ、半導体層に接している絶縁性誘電体層は一般に、無機材料膜、有機ポリマー膜、又は有機-無機複合材料膜とすることができる。誘電体層の厚さは、例えば約10nm～約1μm、より詳細な厚さは約100～約500nmである。誘電体層に適した無機材料の具体例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸バリウム、等が挙げられ、誘電体層に適した有機ポリマーの具体例としては、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ(ビニルフェノール)、ポリイミド類、ポリスチレン、ポリ(メタクリレート)類、ポリ(アクリレート)類、エポキシ樹脂、等が挙げられ、無機-有機複合材料の具体例としては、ポリエステル、ポリイミド、エポキシ樹脂等のポリマー中に分散した超微小金属酸化物粒子などが挙げられる。絶縁性誘電体層の厚さは通常、使用する誘電体材料の比誘電率に応じて約50～約500nmである。より詳細には、誘電体材料は例えば約3以上の比誘電率を持つため、約300nmの適当な誘電体の厚さがあれば望ましい静電容量、例えば約10⁻⁹～約10⁻⁷F/cm²とすることができる。

【0033】例えば誘電体層とソース/ドレイン電極との間に接して、本願に述べるポリチオフェン類を含む活性半導体層を置く。このとき、この層の厚さは通常、例えば約10nm～約1μm、又は約40～約100nm

である。この層は通常、本発明のポリチオフェン類の溶液からスピンコーティング、キャスト、スクリーン、スタンプ、又はジェット印刷などの溶液処理によって製造可能である。

【0034】ゲート電極は、金属薄膜、導電性ポリマー膜、導電性インキ又はペーストから作った導電性膜、あるいは基板自体（例えば、高濃度にドーパしたシリコン）とすることができる。ゲート電極材料の例としては、アルミニウム、金、クロム、酸化インジウムスズ、導電性ポリマー類、導電性インキ／ペースト等が挙げられるが、これらに限るものではない。導電性ポリマーは、ポリスチレンスルホナートをドーパしたポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PSS/PEDOT）などであり、導電性インキ／ペーストは、カーボンブラック／グラファイト又はコロイド状の銀をポリマーバインダー中に分散したもの（例えば、アチソン・コロイズ社（Acheson Colloids Company）製のエレクトロダグ（ELECTRODAG））や、銀を充填した導電性熱可塑性インキ（ノエル・インダストリーズ（Noelle Industries）製）である。ゲート層は、真空蒸着、金属又は導電性金属酸化物のスパッタリング、導電性ポリマー溶液あるいは導電性インキ又は分散液のスピンコーティング、キャスト、又は印刷による塗布によって調製可能である。ゲート電極層の厚さは、例えば約10nm～約10μmであり、詳細な厚さは例えば、金属薄膜では約10～約200nm、ポリマー導電体では約1～約10μmである。

【0035】ソース及びドレイン電極層は、半導体層に対して低抵抗オーム接触となる材料から製造することができる。ソース及びドレイン電極としての使用に適した典型的な材料は、金、ニッケル、アルミニウム、プラチナ、導電性ポリマー、導電性インキなどのゲート電極材料として挙げられたものなどである。この層の典型的な厚さは、例えば、約40nm～約1μmであり、より詳細な厚さは約100～約400nmである。TFTデバイスは、幅W、長さLの半導体チャネルを含む。半導体チャネル幅は例えば約10μm～約5mmであり、詳細なチャネル幅は約100μm～約1mmである。半導体チャネル長さは例えば約1μm～約1mmであり、より詳細なチャネル長さは約5～約100μmである。

【0036】ソース電極は接地しており、通常約+10

$$I_{SD} = C_i \mu (W/2L) (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

式中、 I_{SD} は飽和領域におけるドレイン電流であり、WとLはそれぞれ半導体チャネルの幅と長さであり、 C_i はゲート誘電体層の単位面積当たりの静電容量であり、 V_G 及び V_T はそれぞれ、ゲート電圧及びしきい電圧である。このデバイスの V_T は、飽和領域における I_{SD} の平方根と、測定データから $I_{SD} = 0$ を外挿して求めたデバイスの V_G との関係から求めた。

【0041】電界効果トランジスタのもうひとつの特性

～約-80ボルトの電圧をゲート電極に印加したときに、半導体チャネルを通して移動する電荷キャリアを集めるため、通常、約0～約80ボルトのバイアス電圧をドレイン電極に印加する。

【0037】

【実施例】a) デバイスの製造：基本的な供試デバイス構造体として、図3に図示したトップコンタクト型薄膜トランジスタ構造体を用いた。

【0038】この供試デバイスは、n-ドーパシリコンウエハと、その上に熱生成させた厚さ約110nmの酸化ケイ素層とを含む。ウエハがゲート電極として機能する一方、酸化ケイ素層はゲート誘電体として働き、その静電容量は約32nF/cm²（ナノファラッド/平方センチメートル）であった。デバイスの製造は周囲条件で行い、周囲の酸素、湿気、又は光への材料及びデバイスの暴露を防止する対策は何ら講じなかった。シリコンウエハをまずメタノールで清浄にし、空気乾燥後、0.01Mの1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシランのジクロロメタン溶液に室温で30分間浸した。次にこのウエハをジクロロメタンで洗い、乾燥した。次に、厚さ約30～約100nmの供試半導体ポリチオフェン層を、速さ1,000rpm、約35秒間のスピンコーティングにより、酸化ケイ素誘電体層の上に塗布し、真空中80℃で20時間乾燥した。半導体層の製造に使用した溶液は、適当な溶媒に溶解した1重量%のポリチオフェンを含み、使用前に0.45μmのフィルタで濾過した。その後、金のソース及びドレイン電極を、半導体ポリチオフェン層の上に、様々なチャネル長さの幅のシャドウマスクを通して真空蒸着し、様々な大きさの一連のトランジスタを製作した。念のため製造後のデバイスは、評価の前には相対湿度約30%の乾燥雰囲気中、暗所で保存した。

【0039】b) TFTデバイスの特性評価：電界効果トランジスタの性能を、キースリー（Keithley）4200SCS半導体特性評価デバイスを用いて、暗箱中周囲条件で評価した。キャリア移動度（ μ ）は、飽和領域（ゲート電圧、 $V_G < \text{ソースドレイン電圧、} V_{SD}$ ）におけるデータより、下記の式（1）に従って計算した。

【0040】

【数1】

は、その電流オン/オフ比である。これはゲート電圧 V_G がドレイン電圧 V_D と等しいかそれ以上であるときの飽和ソースドレイン電流と、ゲート電圧 V_G がゼロの時のソースドレイン電流との比である。

【0042】比較例

公知の位置規則性ポリチオフェン、一般にP3HTとして知られるポリ（3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル）を含む、一連の比較用の薄膜トランジスタを製作

した。この材料はアルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical) より購入し、そのクロロベンゼン溶液からメタノールへの沈殿を3回繰り返して精製した。

【0043】前述の手法に従い、周囲条件下でデバイスを製作した。W (幅) = 5, 000 μm 、L (長さ) = 60 μm の大きさのトランジスタを用い、5個以上のトランジスタから得た平均特性値は次のとおりである。

【0044】

移動度 : $1 \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$

初期電流オン/オフ比 : $1.5 \sim 2.1 \times 10^3$

5日後の電流オン/オフ比 : $5 \sim 10$

【0045】観察された初期電流オン/オフ比が低いのは、ポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル) が酸化的ドーピングを受け易く、すなわち環境酸素の存在下ではポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル) が不安定であることを示している。僅か5日のうちに電流オン/オフ比が減少するのも、周囲条件下のポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル) の機能不安定性を更に裏付けている。

【0046】実施例

(a) ポリチオフェン (3) の調製: ポリチオフェン (3) の調製に用いる2つのモノマー、5, 5'-ビス (3-ドデシル-5-ブromo-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェンと1, 4-ベンゼンビス (ピナコールボロナート) とを次のように調製した。

【0047】5, 5'-ビス (3-ドデシル-5-ブromo-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン: 不活性アルゴン雰囲気中、100 ml の丸底フラスコ中で、10 ml のテトラヒドロフラン (THF) に懸濁したマグネシウム細片 (1.26 g、51.83 mmol) を攪拌機で撹拌しながら、これに40 ml の無水THFに溶解した2-ブromo-3-ドデシルチオフェン (11.5 g、34.92 mmol) の溶液を、20分間かけてゆっくりと加えた。得られた混合物を、約22~約25℃の室温で2時間撹拌し、次に50℃で20分間加熱後室温まで放冷した。得られた混合物を、次にカニューレを用いて、不活性雰囲気中、250 ml の丸底フラスコ中の、80 ml の無水THFに溶解した5, 5'-ジブromo-2, 2'-ジチオフェン (4.5 g、13.88 mmol) と、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ジクロロニッケル (II) (0.189 g、0.35 mmol) との混合物に加え、48時間還流した。次に、反応混合物を200 ml の酢酸エチルで希釈し、水で2回洗い、5%塩酸 (HCl) 水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒除去後に得られた暗茶色のシロップ状物質を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ法で精製し、メタノールとイソプロパノールとの混合物から再結晶させて更に精製し、5, 5'-ビス (3-ドデシル-2-チエニル)-2, 2'-ジ

チオフェン (収率55%、融点58.9℃) を得た。

【0048】この化合物のNMRスペクトルを、室温において、ブルカ (Bruker) DPX300 NMRスペクトロメータを用いて測定した。

【0049】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.18 (d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.13 (d, $J=3.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=3.6 \text{ Hz}$, 2H), 6.94 (d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.78 (t, 4H), 1.65 (q, 1.65 Hz, 4H), 1.28 (bs, 36H), 0.88 (m, 6H)

【0050】アルゴン雰囲気中、三口フラスコ中で、35 ml のジクロロメタン/酢酸 (3:1) に溶解した5, 5'-ビス (3-ドデシル-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン (0.61 g、0.922 mmol) の溶液に、固体のN-ブromosuccinimide (0.348 g、1.95 mmol) を、10~20分間かけて少しずつ加えた。2時間反応後、沈殿した固体生成物を濾過して集め、ジクロロメタンとメタノールとの混合物から再結晶させた。収率は約79%、融点75.6℃であった。

【0051】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.9 (s, 2H), 7.10 (d, $J=3.9 \text{ Hz}$, 2H), 6.96 (d, $J=4.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.78 (t, 4H), 1.65 (q, 1.65 Hz, 4H), 1.28 (bs, 36H), 0.88 (m, 6H)

【0052】1, 4-ベンゼンビス (ピナコールボロナート): アルゴン雰囲気中、約-75~約-78℃で、500 ml の丸底フラスコ中の、150 ml の無水THFに溶解した1, 4-ジブromoベンゼン (11.9 g、50.44 mmol) の溶液に、1.7Mのtert-ブチルリチウムのペンタン溶液 (121 ml、205.7 mmol) をシリンジを用いて滴下して加え、2時間反応させた。次に、2-イソプロポキシ-4, 4', 5, 5'-тетраметил-1, 3, 2-ジオキサボロラン (65.69 g、353.08 mmol) をシリンジを用いて素早く加え、反応混合物を同じ温度で更に2時間、次いで室温で12時間撹拌した。次に、反応混合物を150 ml のジクロロメタンで希釈し、濾過して固形物を除いた。有機相を水で3回洗い、乾燥し、蒸発乾固して上記のボロナート粗生成物を得、これをヘキサンから再結晶させて、白色固体を得た (収率約59%、融点245.3℃)。

【0053】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.8 (s, 4H), 1.3 (s, 24H)

【0054】重合: アルゴン雰囲気中、5 ml のトルエンに溶解した、5, 5'-ビス (3-ドデシル-5-ブromo-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン (0.5 g、0.61 mmol) と、1, 4-ベンゼンビス

(ピナコールボロナート) (0.2 g、0.61 mmol) との混合物に、2 ml のトルエンに溶解した、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.014 g、0.012 mmol) と、アリクワット (登録商標) 336 (0.2 g) との混合物を加えた。得られた混合物を加熱し、穏やかに攪拌しながら2日間還流した。その後、反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈殿したポリチオフェン生成物を濾過して集めた。このポリチオフェンを、トルエンを用いてソックスレー抽出し、次にメタノールから沈澱させて精製し、0.416 g の暗赤色固体のポリチオフェン (3) を得た。

【0055】b) デバイスの製造と評価：上記で調製したポリチオフェンを用い、本件に述べた一般的手法に従って周囲条件下で薄膜トランジスタデバイスを製作した。周囲の酸素又は光を排除する対策は講じなかった。P3HTと同じ大きさ ($W=5,000 \mu\text{m}$ 、 $L=60 \mu\text{m}$) を用いて、PQTP-12について5個以上のトランジスタから得た平均特性値は次のとおりである。

【0056】

移動度 : $4.3 \sim 6.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$

初期電流オン/オフ比 : $6.0 \sim 9.5 \times 10^5$

5日後の電流オン/オフ比 : $1.8 \sim 5.5 \times 10^5$

30日後の電流オン/オフ比 : $6.8 \sim 8.4 \times 10^4$

【0057】初期電流オン/オフ比が大きく、時間経過に伴う電流オン/オフ比の低下が遅いことから、ポリチオフェン半導体層が安定であることが示された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるポリチオフェン類を用いた実施の形態のTFT構造体の概略図である。

【図2】 本発明によるポリチオフェン類を用いた実施の形態の別のTFT構造体の概略図である。

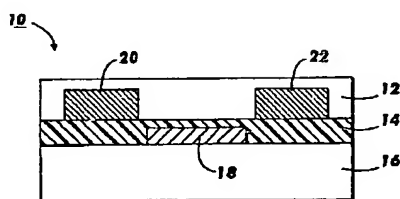
【図3】 本発明によるポリチオフェン類を用いた実施の形態の別のTFT構造体の概略図である。

【図4】 本発明によるポリチオフェン類を用いた実施の形態の別のTFT構造体の概略図である。

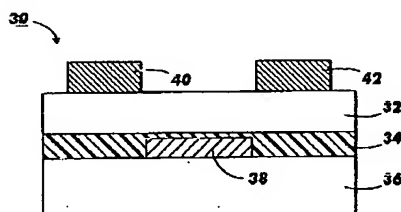
【符号の説明】

10 TFT構造体、12 ポリチオフェン半導体層、14 絶縁性誘電体層、16 基板、18、20、22 金属接点、30 TFT構造体、32 ポリチオフェン半導体層、34 絶縁性誘電体層、36 基板、38 ゲート電極、40 ソース電極、42 ドレイン電極、50 TFT構造体、52 ポリチオフェン半導体層、54 酸化ケイ素誘電体層、56 シリコンウエハ、60 ソース電極、62 ドレイン電極、70 TFT構造体、72 ポリチオフェン半導体層、74 絶縁性誘電体層、76 基板、78 ゲート電極、80 ソース電極、82 ドレイン電極。

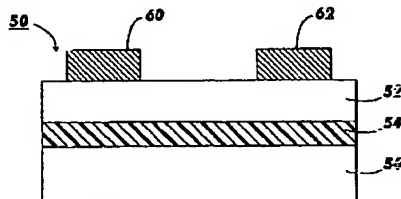
【図1】



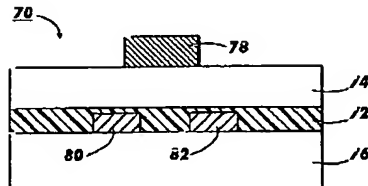
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 イリアン ウー
カナダ オンタリオ ミッシソーガ ボナ
ー ロード 2360 アパートメント 1004

(72)発明者 ユー キ
カナダ オンタリオ ミッシソーガ グレ
ン エリン ドライブ 6650 #607

(20) 103-292588 (P2003-292588A)

Fターム(参考) 4J032 BA03 BB03 BB04 BB06 BB09
BC03
5F110 AA05 AA14 CC03 CC05 CC07
DD01 DD02 DD05 DD13 EE01
EE02 EE03 EE04 EE07 EE42
EE43 EE44 FF01 FF02 FF03
GG05 GG29 GG42 HK01 HK02
HK03 HK32 NN01 NN27